

**VŠB – Technická univerzita Ostrava
Hornicko - geologická fakulta
Institut environmentálního inženýrství**

Výskyt, výroba a zpracování stříbra

Bakalářská práce

Vedoucí Bakalářské práce: prof. Ing. Peter Fečko, CSc.

Datum zadání bakalářské práce: 31.10.2009

Datum odevzdání bakalářské práce: 15.04.2010

2010

Jan Rušaj

VŠB – Technical University of Ostrava
Faculty of Mining and Geology
Institut of Environmental Engineering

Occurrence, Production and Processing of Silver

Bachelors thesis

Supervisor: prof. Ing. Peter Fečko, CSc.

Entry date : 31.10.2009
Handed out: 15.04.2010

2010

Jan Rušaj

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Hornicko-geologická fakulta
Institut environmentálního inženýrství

Zadání bakalářské práce

Student:

Jan Rušaj

Studijní program:

B2102 Nerostné suroviny

Studijní obor:

3904R022 Zpracování a zneškodňování odpadů

Téma:

Výskyt, výroba a zpracování stříbra
Occurrence, Production and Processing of Silver

Zásady pro vypracování:

1. Úvod - význam řešené úlohy
2. Výskyt stříbra v ČR a ve světě
3. Úprava a zpracování stříbra
4. Perspektivy do budoucnosti
5. Závěr

Seznam doporučené odborné literatury:

1. Adamus, B., Dvořák, P., Palas, M.: Ložiska užitkových surovin. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 1990. 106 s.
2. Sivek, M.: Zásoby ložisek nerostů. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2006. 174 s.
3. Jirásek, J., Sivek, M.: Ložiska nerostů: multimediální učební text. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2007.

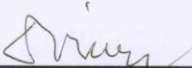
Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

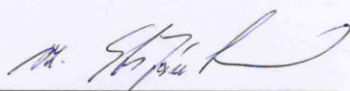
Vedoucí bakalářské práce: **prof. Ing. Peter Fečko, CSc.**

Datum zadání: 31.10.2009

Datum odevzdání: 15.04.2010




prof. Ing. Vojtech Dirner, CSc.
vedoucí institutu


prof. Ing. Vladimír Slivka, CSc., Dr.h.c.
děkan fakulty

Prohlašuji, že

- byl jsem seznámen s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. -
- autorský zákon, zejména § 35 – využití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a využití díla školního a § 60 – školní dílo
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB – TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§ 35 odst.3)
- souhlasím s tím, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB – TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci, obsažené v Záznamu o závěrečné práci, umístěném v příloze mé diplomové práce, budou zveřejněny v informačním systému VŠB – TUO
- bylo sjednáno, že s VŠB – TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona
- bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB – TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše)

V Ostravě 15.4.2010

Jan Rušaj

Matiční 12 ,702 00, Ostrava 1

Místopřísežné prohlášení

„Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením prof. Ing. Petera Fečka, CSc. K práci jsem použil literatury a zdrojů uvedených v seznamu.“

V Ostravě 15.4.2010

.....

Jan Rušaj

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucímu bakalářské práce prof. Ing. Peteru Fečkovi, CSc. za vstřícný přístup a přínosné podněty k vypracování práce. Dále chci poděkovat panu Ing. Davidu Jirků z firmy SAFINA a.s. za poskytnutí cenných informací a paní Andrea Maldonado z chilské společnosti COCHILCO za objemný zdroj dat.

Abstrakt:

Tato práce obsahuje seskupení informací od základních obecných, fyzikálních a chemických informací, přes výskyt tohoto prvku z chemicko-geologického a globálního hlediska. Náhledem do historie nálezů, a vyvíjení metod hornictví, zpracování a nevyčíslitelnému výčtu prospěšných využití, tato práce přibližuje k pochopení nepřehlédnutelné výjimečnosti tohoto vzácného kovu, který lidstvo doprovází jako užitečný společník již po tisíce let. Práce vychází jak z analýzy českých i zahraničních literárních zdrojů, tak z konkrétně zodpovězených dotazů renomovaných stříbro zpracovávajících společností.

Klíčová slova: stříbro, argentum, rudy, kovy, bilanční,

Abstract:

This work contains the group information from the general, physical and chemical information, despite the presence of this element of the chemical-geological and global perspective. Insight into the history, findings, and developing methods for mining, processing and incalculable list of beneficial uses, the work is to understand the unmistakable uniqueness of this precious metal, which accompanies humanity as a useful companion for thousands of years already. Work is based on an analysis of both Czech and foreign literary sources, and specifically answered questions from reputable silver processing companies.

Keywords: silver, Argentum, ores, metals, recoverable reserve,

OBSAH

ÚVOD.....	9
1 ÚVOD DO PROBLEMATIKY	10
1.1 Historie.....	10
1.2 Základní charakteristiky a fyzikální a chemické vlastnosti	12
2 VÝSKYT STŘÍBRA	14
2.1 Výskyt v ČR.....	16
2.2 Výskyt ve světě	18
3 ÚPRAVA A ZPRACOVÁNÍ	21
3.1 Staré hutnictví stříbra - rozdělení postupu na jednotlivé fáze.....	21
3.1.1 Třídění a další úpravy rudniny na vstupní sulfidický koncentrát	23
3.1.2 Pražení – oxidace sulfidů na oxidy	24
3.1.3 Redukce na volné kovy	25
3.1.4 Dělení kovů a rafinace stříbra	29
3.2 Elektrolytická rafinace	33
4 VYUŽITÍ A PERSPEKTIVY DO BUDOUCNOSTI	35
4.1 Tradiční využití	35
4.2 Průmyslové využití.....	36
4.3 Humanitní využití.....	38
ZÁVĚR	40
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	41

ÚVOD

Stříbro (Ag). Vznik anglického názvu stříbro (silver), z něhož přejímaly tvary i další jazyky, pochází ze starého anglického slova popisujícího kov – seolfor. Mezinárodní symbol Ag vychází z latinského názvu argentum mající původ v řeckém argos – lesklý, bílý. Stříbro je klasifikováno jako drahý, atraktivní, mincovní, chemicky nepříliš aktivní kov, stabilní na vzduchu a ve vodě. Díky velkému výčtu unikátních vlastností, dobré kujnosti, tvárnosti, prvenství v tepelné a elektrické vodivosti mezi všemi kovy, antibakteriálním vlastnostem, oslnivému lesku v ryzí podobě a chemické stálosti se stalo stříbro užitečným prvkem a součástí lidstva v nespočetném množství druhů využití. Napříč historií až po současnost lidstvo přichází na stále efektivnější způsoby zpracování tohoto mnohostranně využitelného prvku.

Cílem práce je shrnout aktuální dostupné informace z rozličných literárních pramenů. Tato práce má za úkol čtenáři přiblížit průběh etap stříbra od jeho vzniku přes širokospektrální zpracovávání až k ryzí podobě a finálnímu využití.

1 ÚVOD DO PROBLEMATIKY

1.1 Historie

Stříbro bylo pravděpodobně nalezeno až po zlatu a mědi, které se také nacházejí v přírodě v ryzí podobě. Jsou význačně zbarveny, což umožnilo lidstvu jejich snadnější hledání.

Stříbro se vyskytuje volně, ale mnohem méně často než zlato a měď. Již velice dávno v historii se lidstvo naučilo stříbro extrahovat z rud. Archeologové našli v Egyptě stříbrné předměty z doby více než 3400 let před naším letopočtem. Kresby na nejstarších pyramidách zachycují muže pracující s kovem, pravděpodobně při extrakci stříbra z rud. Existují důkazy o prvních způsobech výroby stříbra z rud za pomoci kupelace, datovány na cca 3000 let před naším letopočtem v Malé Asii. Kupelací se rozumí zahřívání směsi vzácného a základního kovu (obvykle olova) v proudu vzduchu v mělké nístěji, kde základní kov oxiduje a je odstraňován buď odháněním, nebo jeho spojením s vyždívkou pece. U staršího způsobu výroby stříbra se častěji sulfidické rudy převáděly na slitinu stříbra a olova, z níž se potom olovo odstraňovalo.

Více dřívějších kultur využívalo stříbra. Také Staroindické zápisky popisují práci s tímto kovem 900 let před naším letopočtem a i v Bibli existuje mnoho zmínek o stříbře - kov byl užíván jako platidlo, jako výzdoba chrámů, paláců a jiných důležitých budov. Stříbro bylo v historii také používáno v hojné míře k výrobě nádobí díky svému antibakteriálnímu povrchu. Nejznámějším účinným využitím tohoto velice zajímavého kovu bylo vhazování čisté stříbrné mince do mléka, aby prodloužila jeho trvanlivost.

Těžba stříbra v rozhodující míře založila tradici středověkého rudního hornictví v Čechách a rozkvět horních měst. Ve střední Evropě začala těžba stříbra a jeho rud poměrně brzy. Podle pověstí bylo v Čechách stříbro dobýváno již od 7. století. Na saských rudných žilách, zejména v okolí Freibergu, se těžilo od 12. století. Skutečný rozvoj těžby stříbra v Čechách spadá do 13. a 14. století.

Když král Václav I. povýšil roku 1249 Jihlavu na město, současně jí udělil zvláštní horní právo, které se stalo prvním horním právem na světě a později bylo základem mnoha jiných horních práv doma i za hranicemi naší vlasti.

Dobývání stříbra hrálo v minulosti v naší zemi důležitou úlohu. Jeho těžba byla u nás velmi intenzivní. Bývaly doby, kdy Čechy patřily k nejbohatším zemím v Evropě a Kutná

Hora proslula nejslavnějším a nejhlubším dolem na světě. Kutnohorský důl Osel dosáhl první na světě hloubky pět set metrů. V Kutné Hoře se razily známé stříbrné groše. Těžba probíhala také v Příbrami, ve Staré Vožici, ve Stříbře, Rudolfově, Jihlavě, Dobré Vodě, v Božím Daru, a především v Jáchymově, kde se těžilo od 16. století. V Jáchymově byly bohaté rudné žily, které poskytovaly značné množství stříbra, těženého těsně pod povrchem. Ryzí stříbro, se nejčastěji vyskytuje v povrchových částech některých sulfidických rudných žil, kde se hromadí v jejich nejvyšších partiích, přístupných zvětrávání ložisek. A tak v Jáchymově nacházeli horníci dráty a chomáče stříbra přímo pod drnem, a proto mu začali říkat drnová ruda. Vyskytovaly se tam dráty stříbra až 30 cm dlouhé. V sousedním Sasku dokonce až 40 cm dlouhé a také stříbrné hroudy. Ani si dobře nedovedeme představit bohatství tamních nalezišť. V Jáchymově se razily stříbrné tolary, kterými se dalo tak jako kutnohorskými groši ve světě platit. (Jáchymovský tolar dal jméno i americkému dolaru).

Velice zajímavý je i fakt, že v Příbrami bylo v roce 1875 poprvé na světě dosaženo na dole Vojtech kolmé hloubky dolu tisíc metrů. Tyto skutečnosti vyjadřovaly jasně před celým světem nejen mimořádné přírodní bohatství, ale také zdatnost a dovednost našich horníků. Sláva českého a slovenského dolování stříbra se promítla i do kulturní oblasti. V Jáchymově působil lékař a skvělý montanista Georgius Agricola (1494–1555), vlastním jménem Jiří Bauer, který se vypracoval na světoznámého odborníka v hornictví a hutnictví. Jeho díla jsou dodnes citována po celém světě jako vrchol znalosti středověkého hornictví a hutnictví. V 16. století působil v Čechách též montanista Lazar Ercker von Schreckenfels, který se mimo jiné zasloužil i o udržení příbramských dolů přes odpor alchymistů ze dvora Rudolfa II (Turnovec, 2008).

1.2 Základní charakteristiky a fyzikální a chemické vlastnosti

Chemická značka	Ag. (latinsky Argentum)
Atomové číslo	47
Počet Neutronů	61
Relativní atomová hmotnost	107,8682 amu
Teplota tání	961,78°C, tj 1234,93 °K tj 1 763,204°F
Teplota varu	2162-2212°C tj. 2435- 2485°K tj. 3 923,6 - 4 013,6 °F
Elektronegativita (Pauling)	1,63
Oxidační číslo	1-(nejstálější oxidační stav),2,3
Skupenství	Pevné
Hustota	10, 490 g.cm-3
Tvrдость	2,5 Mohsova stupnice tvrdosti

Obecné vlastnosti Ag:

- Kujné – je to nejlépe kujný – tažný kov, z 1 kg stříbra je možné vykovat drátek až 2 km dlouhý a navíc ohebný a tvárný, takže z něho lze vyrábět krásné filigránové šperky, drobné ozdobné předměty, lze jej používat jako nití.
- Tvárné – může být rozklepáván do tenkých plechů o tloušťce méně než 1 mm
- Vodivé – drží prvenství v elektrické a tepelné vodivosti mezi všemi kovy.
- Antibakteriální – stříbro (zejména v koloidním stavu) je bezpečné a účinné antibiotikum. Ionty stříbra ovlivňují látkovou výměnu buněčného systému bakterií, potlačují dýchání a bazální metabolismus na elektronové úrovni a dopravu substrátu v buněčné membráně. Bakterie navíc nezískávají rezistenci vůči tomuto kovu.
- Černá – stříbro má velkou afinitu (schopnost chemických látek slučovat se s jinou látkou nebo částicí) k síře, která se projevuje černáním stříbrných předmětů vystavených účinkům vzduchu obsahujícím její sloučeniny (tvoří se povrchová vrstva Ag_2S). Účinkem čistého vzduchu za normální teploty se kov nemění a právě

proto, že je stříbro vůči působení vzdušného kyslíku rezistentní i za zvýšené teploty, byl alchymisty považován za kov ušlechtilý.

- Rozpustnost – stříbro je rozpustné ve zředěné kyselině sírové (H_2SO_4) a kyselině dusičné (HNO_3), kromě toho se rozpouští ve vodných roztocích alkalických kyanidů za současného zavádění vzduchu do roztoku, nebo ještě lépe za přídavku peroxidu vodíku (H_2O_2). (About.com, 2010, Chemistry explained, 2007).

2 VÝSKYT STŘÍBRA

Stříbro je prvek chalkofilního charakteru, který se při magmatické diferenciaci koncentroval do minerálů pozdních stádií nebo se vylučoval z hydrotermálních roztoků. Stříbro se vyskytuje v přírodě hojněji než zlato, a proto je jeho cena nižší, i když zlato předčí některými vlastnostmi. Čisté, ryzí stříbro však nacházíme v přírodě než zlato vzácněji. V zemské kůře je obsah stříbra odhadován na 0,004ppm. Krystalizuje s plošně centrovanou kubickou mřížkou jako jemné chmýří v dutinách hornin, jindy se objevuje v podobě všelijak pokroucených drátků, vzácněji ve formě plíšků nebo hrudek.

Tyto podivuhodné krystalické tvary patří také k zajímavým vlastnostem tohoto bílého kovu. Hrstka jemných krystalických nitek někdy připomíná pramen vlasů nebo dokonce loknu, spleť kořínků, trs trávy, mech či větvičku stromu. Proto se také těmto tvarům odborně říká dendrity. Narůstání krystalů v jednom směru, do tvaru vlásků, se obvykle vysvětluje stísněným prostředím mateřské horniny, v níž stříbro krystalizuje a vrůstá do drobných puklinek a dutinek, které zcela vyplňuje. Jednotlivé drátky se někdy nazývají whiskers (v angličtině to znamená vous) a některé vousy jsou až čtvrt metru dlouhé. Ještě vzácnější než tyto krystalické tvary jsou nálezy nugetů, valounů (na rozdíl od ryzího zlata, které se téměř výhradně nachází v podobě valounků). Stříbro se obvykle vyskytuje ve společnosti síry, arzenu, olova, mědi, někdy i zlata. Přírodní „slitina“ zlata a stříbra se nazývá kustelit (do 10 % zlata) nebo elektrum (nad 10 % příměsí zlata).

Asi 2/3 světových zásob stříbra se nacházejí v polymetalických (Pb-Zn a Cu) a měděných ložiscích různých typů. Hlavním rudním minerálem na polymetalických ložiscích je Ag-galenit, z ostatních jsou to většinou sulfidy a sulfosoli Ag, jako jsou například argentit Ag_2S sulfid stříbrný, což je nejbohatší stříbrná ruda, která obsahuje až 87,8% stříbra, dále pak kerargyrit, polybazit, proustit, pyrargyrit, stromeyerit, tetraedrit (freibergit). Ryzost stříbra se udává v tisícinách obsahu kovu; nejobvyklejší slitina, tzv. sterlingové stříbro, obsahuje 92,5 % Ag (ryzost 925/1000). (Turnovec, 2008, Greenwood, N.N. & Earnshaw, A. 1984, Jirásek, J., Sivek, M., 2007, Adamus, B., Dvořák, P., Palas, M., 1990).

Průmyslové typy ložisek stříbra:

typ	tvar	užitkové minerály	obsah kovu	příklady svět	příklady ČR
hydrotermální subvulkanický a) Ag-(Au)-Pb-Zn±Cu b) Ag-Au až Au-Ag formace c) Ag-Sn-W-Bi formace (bolivijský typ)	žily, méně metasomatické, žilníky aj. spjaté s vulkanickými strukturami, pestrá mineralizace s akumulacemi mimo-řádně bohatých rud (tzv. bonanzy)	a,b) akantit, pyrargyrit, proustit, stříbro, Ag-galenit, polybazit, telluridy Ag c) andorit, matildit, pyrargyrit	a) X00 g·t ⁻¹ b) X00 - X000 g·t ⁻¹ c) až 300 g·t ⁻¹	a) Baia Mare, Baia Sprie (Rumunsko), Mazarrón (Španělsko) b) oblasti Tonopah a Comstock (Nevada, USA), Mexiko, Rusko c) Potosí, Tasna (Bolívie)	
hydrotermální plutonický	žily mnoha formací	akantit, stříbro, dyskrazit, Ag-sulfosoli	X0 g·t ⁻¹	Cobalt (Ontario, Kanada) aj.	Příbram, Jáchymov
sulfidické rudy s příměsí Ag a) likvační Ni-Cu b) greiseny Cu-Mo-Sn-W c) skarny d) kyzová formace	viz příslušné typy	izomorfní příměs Ag v galenitu, stříbro, Ag-sulfosoli	a) 3-11 g·t ⁻¹ b) do 60 g·t ⁻¹ c) 0,2-140 g·t ⁻¹ d) do 360 g·t ⁻¹	a) Sudbury (Ontario, Kanada), Norilsk (Rusko) b) Altenberg (Německo) c) Pima Mission (Arizona, USA) d) Sullivan (Kanada), Mt. Isa, Broken Hill (Austrálie), Leadville (Colorado, USA), Tsumeb (Namibie)	d) Zlaté Hory, Kutná Hora, Příbram, Horní Benešov
stříbrnosné pískovce	stratiformní polohy vtroušeninových rud	akantit, chlorargyrit	2600 g·t ⁻¹	Silver Reef (Utah, USA), Brush Creek (Colorado, USA)	

Jirásek & Sivek (2007)

2.1 Výskyt v ČR

Rozdělení geologických zásob podle průmyslové využitelnosti:

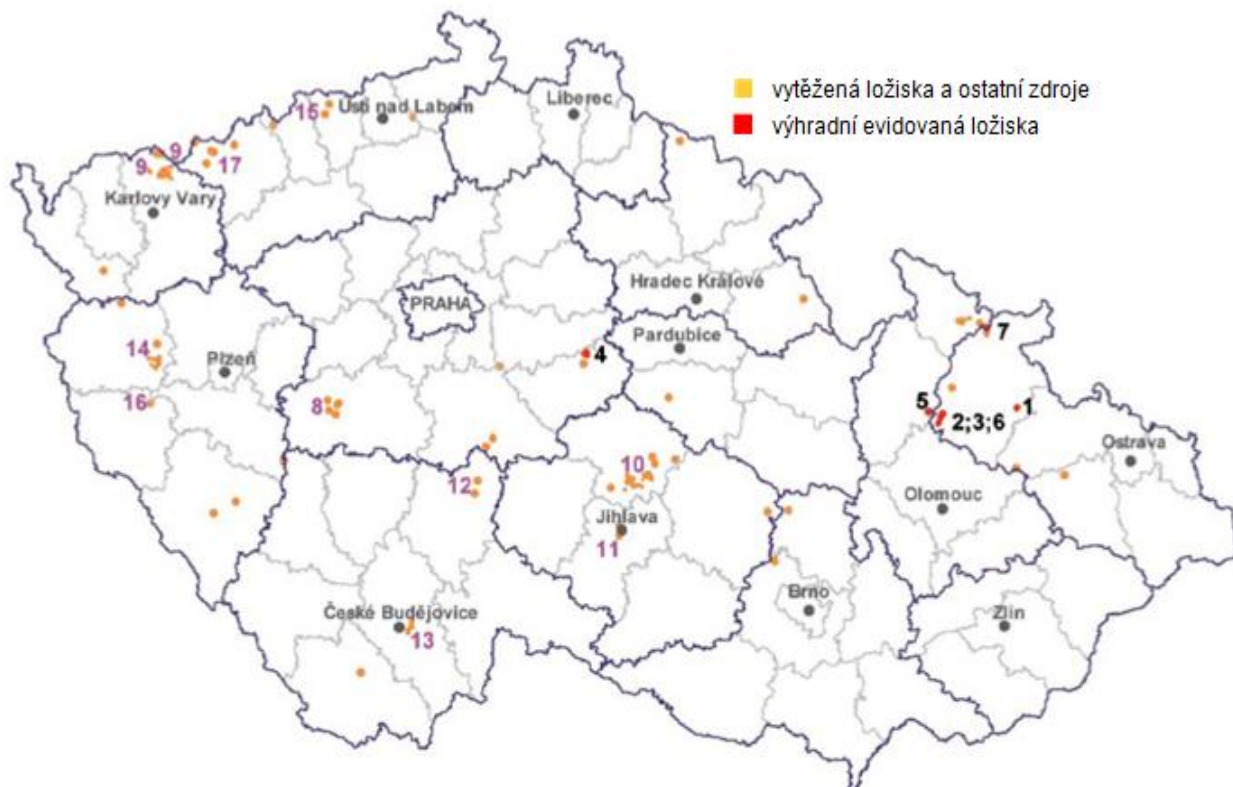
- **nebilanční** – nedobyvatelné v současné době pro nízký obsah užitkových složek, malou mocnost ložiska, zvlášť komplikované podmínky dobývání, nebo pro neznalost metody ekonomického zpracování daného typu suroviny, avšak mohou se považovat za využitelné v budoucnosti
- **bilanční** – dobyvatelné, vyhovují průmyslovému využití a hornicko-technickým podmínkám pro těžbu.

V české republice je v současné době evidováno 7 ložisek stříbra s nebilančními zásobami a 17 vytěžených ložisek a zdrojů. V roce 2007 nebyly na území ČR evidovány žádné organizace těžící rudy obsahující stříbro.

Podstatný podíl zásob Ag v ČR je vázán jako izomorfní příměs v sulfidech polymetalických

rud, především v galenitu. Část stříbra byla dříve získávána těžbou bohatých polymetalických rud Pb-Zn (58–70 ppm Ag) a rud U-Ag (ušlechtilé rudy včetně ryzího Ag s obsahy cca 480 ppm Ag) na příbramském uran-polymetalickém ložisku až do útlumu prací počátkem devadesátých let. Získatelná množství stříbra obsahovaly i polymetalické rudy ložisek Horní Benešov a Horní Město. Olověný 50 % koncentrát z těchto ložisek vykázal za léta 1963–1992 průměrný obsah 846 g/t Ag, 49 % zinkový koncentrát měl průměrný obsah 86,6 g/t. Ve zlatohorském revíru obsahovaly stříbro polymetalické rudy ložiska Zlaté Hory-východ. V Pb-Zn koncentrátu vyráběném z rud tohoto ložiska v letech 1988–1992 byl vykazován průměrný obsah stříbra 0,19 g/t. Řada dnes opuštěných ložisek Pb-Zn-Ag rud a ložisek pětiprvkové formace (U-Bi-Co-Ni-Ag) v historických revírech (Kutná Hora, Příbram, Jáchymov, Jihlava, Havlíčkův Brod, Stříbro, Stará Vožice, Ratibořské Hory, Rudolfovo, Vejprty, Hrob atd.) byla v minulosti významným zdrojem evropského stříbra a představuje klasické ložiskové typy. V souvislosti s probíhající rebilancí polymetalických rud jsou i zásoby stříbra postupně vyřazovány z Bilance (Starý & Kavina a kol., 2008).

Evidovaná ložiska a ostatní zdroje ČR (Starý & Kavina a kol., 2008).



Evidovaná ložiska a ostatní zdroje nejsou těženy.

Výhradní evidovaná ložiska:

- | | | |
|------------------------|-------------------------|---------------------|
| 1 Horní Benešov | 4 Kutná Hora | 7 Zlaté Hory-východ |
| 2 Horní Město | 5 Oskava | |
| 3 Horní Město-Šibenice | 6 Ruda u Rýmařova-sever | |

Vytěžená ložiska a ostatní zdroje:

- | | | |
|-----------------------------------|-------------------|--------------------------------|
| 8 Příbramsko | 13 Rudolfov | |
| 9 Jáchymovsko | 14 Stříbro | |
| 10 Havlíčkobrodsko | 15 Hrob + Mikulov | |
| 11 Jihlavsko | 16 Nalžovské hory | |
| 12 Ratibořské hory + Stará Vožice | | 17 Vejprty + Hora sv. Kateřiny |

Tabulka základních statistických údajů o ložiscích a zdrojích v ČR aktuální k datu k 31. 12. 2007 (Starý & Kavina a kol., 2008)

Rok	2003	2004	2005	2006	2007
Počet evidovaných ložisek	9	8	8	8	7
Zásoby Ag celkem (t)	533	533	533	533	532
nebilanční	533	533	533	533	532
bilanční vyhledané	0	0	0	0	0
bilanční prozkoumané	0	0	0	0	0
Těžba Ag (t)	0	0	0	0	0

2.2 Výskyt ve světě

Světová těžba stříbra překročila hranici 10,0 kt v roce 1976. Od té doby dále stoupala až k 15,8 kt dosaženým v roce 1989. V dalších letech těžba postupně poklesla na 13,8 kt (1994). Od roku 1996 světová produkce opět vzrůstá a během posledních pěti let se pohybovala v rozmezí 18,5 až 20,0 kt. Vysoká těžba byla jednou z příčin nízkých cen v letech 1998 až 2003.

Během posledních pěti let vzrostla těžba stříbra nejvíce v Číně a v Peru. V roce 2005 se významně zvýšila i produkce Mexika a Austrálie. Těžba stříbra v Chile, Kanadě a Kazachstánu nevykazovala velké výkyvy. Naopak k poklesu těžby došlo v USA a v Polsku. V roce 2006 vzrostla hlavně produkce Peru a Chile, naopak australská těžba poklesla zpět na úroveň roku 1999. Údaje o výši produkce jsou převzaty z Mineral Commodity Summaries (MCS), Silver Institute (SI) a ročenky Estadísticas del Cobre y otros Minerales, vydávané renomovanou Comisión Chilena del Cobre (COCHILCO) a to až do konce roku 2009.

Světová těžba stříbra (dle Starý & Kavina a kol., 2008; COCHILCO, 2010)

Rok	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Těžba Ag dle MCS	18 800	19 700	19 300	20 200	20 500	-	-
Těžba Ag dle del COCHILCO	18 475	18 758	19 402	19 126	19 694	21 300	21 400
Těžba Ag dle SI	18 684	19 352	20 083	20 096	20 858	-	-

Těžba v kilogramech/kalendářní rok.

*MCS - Mineral Commodity Summaries

* COCHILCO - Comisión Chilena del Cobre

* SI - Silver Institute

Hlavní producenti (rok 2007; dle COCHILCO, 2008) The Chilean Copper Commission (COCHILCO):

Peru 17,7 %	Polsko 6,6 %
Mexiko 15,7 %	USA 5,7 %
Čína 10,2 %	Kanada 4,4 %
Chile 9,8 %	Kazachstán 4,2 %
Austrálie 9,5 %	Bolívie 2,7 %

Podle společnosti Silver Institute (SI) pocházelo v roce 2007 z těžby a úpravy stříbrných rud pouze 25 % stříbra. Větší část představoval vedlejší produkt z úpravy olovnato-zinkových (cca 35 %), měděných (cca 25 %) a zlatonosných rud (cca 15 %). Těžené stříbro pokrývalo asi 60 % celkové spotřeby. V této době je nejvýznamnějším odběratelem kovu obor klenotnictví.

Mezi 10 nejvýznamnějších světových producentů stříbra patřily v roce 2007 tyto společnosti:

BHP Billiton (Austrálie),	Industrias Peñoles (Mexiko),
KGHM Polska Miedź (Polsko),	Cia. Minera Volcan (Peru),
Kazakhmys (Kazachstán),	Pan American Silver (Kanada),
Goldcorp (Kanada),	Cia. de Minas Buenaventura (Peru),
Southern Copper Corporation(USA)	

Mezi 10 nejproduktivnějších světových ložisek stříbra se v roce 2007 řadily

lokality:

Cannington (Austrálie),	Fresnillo (Mexiko),
Dukat (Rusko),	Uchucchacua (Peru),
Greens Creek (USA),	Arcata (Peru),
Imiter (Maroko),	Rochester (USA),
Tayahua (Mexiko)	a La Colarada (Mexiko).

3 ÚPRAVA A ZPRACOVÁNÍ

3.1 Staré hutnictví stříbra - rozdělení postupu na jednotlivé fáze

Text je upraven dle Vaňka & Velebila, 2007. Proto je následující text nutno chápat jako značně zjednodušený a idealizovaný, neboť hutní procesy popisované v historických pramenech se často v detailech značně lišily, a to především složením vsázky, opakováním či vynecháním některých kroků či recyklací meziproduktů. Zatímco jednotlivé typy pecí i základní metalurgické principy zůstávaly v zásadě všude stejné, vlastní pecní vsázky – tj. přísady, struskotvorné látky i složení konkrétní rudy velice kolísaly (i v názvosloví) a jsou dnes pravděpodobně v detailech už většinou nedešifrovatelné. Z pohledu moderní metalurgie a zvláště chemie je výhodné rozdělit historický proces hutnění sulfidické rudy nejprve zcela obecně na čtyři základní fáze

1. třídění rudy a další úpravy na vstupní sulfidický koncentrát
2. oxidace sulfidů pražením
3. redukce na kovové stříbro (resp. jeho slitinu s dalšími kovy)
4. oddělení a přečišťování (rafinace) stříbra

Základní typy rud:

Vsázku sulfidických rud lze modelově rozdělit na tři skupiny:

a) komplexní sulfidická ruda:

směs obecných sulfidů jako je galenit, sfalerit, chalkopyrit, pyrit, arsenopyrit, pyrhotin. Stříbro bývá vázáno hlavně na galenit, sfalerit a chalkopyrit, a to v podobě mikroskopických inkluzí rozmanitých Ag-sulfosolí nebo přímo ve struktuře sulfidu. Obsah stříbra bývá obvykle v řádu prvních desetin procenta. Ostatní sulfidy bývají stříbrem až o řád chudší a jsou také hůře zpracovatelné, přesto byly, zejména v Kutné Hoře, jako stříbrné rudy využívány. Hutnické zpracování komplexní sulfidické rudy bylo zdaleka nejnáročnější; vyžadovalo nejvíce kroků počínaje opakovaným tavením na kamínek, vyvázáním železa do strusky, dále bylo nutné kamínek vypražit, vypražený koncentrát zolovnit atd.

Kutnohorští horníci a hutníci rozdělovali sulfidy na „rudý“ (pravděpodobně galenit a sfalerit) a stříbrem relativně chudé a špatně zpracovatelné „kyzy“ (pyrit a patrně i pyrotin a arsenopyrit). V 16. století byly v kutnohorském revíru těženy hlavně pyrity z Kaňku (Staročeské pásmo). Kutnohorští poukazovali na to, aby nebyly opouštěny Oselské doly, protože „kyzy“ (pyrity) se prý samy tavit nedaly. Podle jiných zpráv byly taveny i samotné „kyzy“.

Stříbrem bohaté byly také mnohé tetraedrity, zejména freibergity v Kutné Hoře a v Obecnici u Příbrami. Oproti ostatním obecným sulfidům byly na ložiscích objemově zastoupeny vždy jen v podřízeném množství. Freibergity ($\text{Ag} > 18.14 \text{ hm. \%}$) můžeme řadit i mezi ušlechtilé sulfidické rudy. Komplexní sulfidické rudy byly těženy a zpracovávány především v Kutné Hoře.

b) galenitové rudy:

zpracováván byl stříbrnosný galenit s průměrným obsahem stříbra řádově v desetinách procenta, a to v podobě mikroskopických inkluzí Ag-minerálů anebo přímo ve struktuře. Šlo o poměrně dobře zpracovatelnou rudu, která byla pražena, tavena, redukována na olovo a olovo sháněno. Stříbrnosný galenit byl těžen například v Příbrami, kde byl separován od sfaleritu. Sfalerit byl na příbramském ložisku hojný, jako ruda ovšem nesloužil.

Alternativní metodou výroby hutního olova z galenitu bylo vysrážení olova z galenitové taveniny železem za vzniku sirníku železnatého FeS , tj. železnatého kamínku. V Příbrami bylo přidáváno železo jako přísada do vsázky při tavení vypražené galenitové rudy snad již v 18. století, ale spíše ještě později, tj. ve století 19.

c) ušlechtilé rudy stříbra:

jedná se především o ryzí stříbro, argentit (akantit), proustit, pyrargyrit, stefanit aj. Ušlechtilé stříbrné rudy se v makroskopické podobě a v ekonomickém množství vyskytovaly zejména v Jáchymově. Jejich zpracování bylo relativně snadné. Bylo možné je přímo rozpouštět v olovu (zolovňovat) a následně shánět.

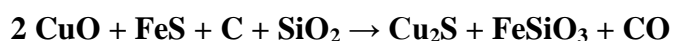
V následujícím textu bude popsáno převážně zpracování komplexních sulfidických rud, u kterých stříbro při hutnění sleduje měď a je z ní oddělováno v závěrečné fázi; důraz je kladen zvláště na Kutnou Horu a její hutnictví stříbra.

3.1.1 Třídění a další úpravy rudniny na vstupní sulfidický koncentrát

Na toto místo je vhodné zařadit metodu úpravy chudé rudy nazývanou vytavování kamínku. Při vytavování kamínku sice již dochází k některým chemickým změnám vstupní suroviny; jelikož ale hlavním produktem byl kamínek, tj. stále sulfidy.

„Kamínek“ je i dnes běžně vyráběný hutní meziprodukt – např. měděný kamínek, niklový kamínek apod. Jedná se o ztuhlou taveninu sulfidů příslušných kovů; někdy může obsahovat i malé množství vyredukovaného kovu. Kamínek získávaný při historickém procesu hutnění rud složením odpovídal převážně měděnému kamínku (sulfid měďný, Cu₂S) obvykle s určitým obsahem železa (ve formě FeS) a olova (PbS); mezi minoritní příměsi patřilo stříbro (Ag₂S), ale i další barevné kovy. Konkrétní složení pochopitelně záviselo na druhu použité rudy. Kamínek má tmavý, matně kovový vzhled a vysokou hustotu (objemovou hmotnost).

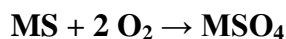
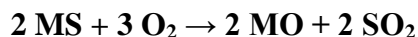
V následujících krocích, a to jak při vytavování kamínku, tak při redukčních tavných procesech byl většinou proces řízen tak, aby se kamínek (ve kterém na počátku převažovalo Fe nad Cu) dále zbavoval Fe a podíl Cu se zvyšoval. K tomu sloužilo správně řízené pražení, které odstranilo pouze část síry. Jelikož FeS se oxiduje přednostně, vznikala směs FeO, Fe₂O₃ a Cu₂S. Tavením této směsi za přítomnosti SiO₂ přecházelo Fe do Fe-silikátové strusky a podíl Cu₂S v kamínku se zvyšoval. Úplné vypražení kamínku na CuO se používalo až v závěrečné fázi před redukcí na kovovou měď. Vytavování kamínku bylo tavení sulfidické rudy, nejčastěji za přítomnosti pyritu (pokud nebyl pyrit součástí vlastní rudy, přidával se pyrit z jiných lokalit) a struskotvorných přísad (hlavně SiO₂ – částečně zřejmě jako žilný křemen ponechaný v rudním koncentráte). Většina kamínku pocházela z pouhého přetavení rudních sulfidů; podmínkou pro jeho vznik byl určitý alespoň minimální obsah Cu v rudě. V peci vznikla tavenina, která vytvořila dvě nemísitelné vrstvy – spodní vrstvu kamínku a svrchní vrstvu Fe-silikátové strusky, která byla z pece upouštěna. Jeden z mnoha možných mechanismů tvorby Fe-silikátové strusky (a dalšího měděného kamínku) ukazuje následující rovnice; předpokládá předběžnou oxidaci části Cu₂S na CuO – viz pražení:



Produkt částečného pražení pyritické rudy s menším obsahem Cu vhodný k vytavování kamínku se skládal převážně z Cu_2O , CuO , Fe_2O_3 , FeS a SiO_2 . Cílem tohoto procesu bylo zbavit chudou rudu nežádoucích příměsí (hlavně Fe, Zn, silikátů, zbytků hornin aj.) a zredukování její hmotnosti na minimum. Kamínek měl zároveň při tavbě klíčovou funkci „nosiče“ stříbra: extrahoval z taveniny velice efektivně téměř veškerý Ag_2S , který se tak v kamínku, dle známého pravidla „podobné se rozpouští v podobném“, zakoncentroval. Tento „prvotní kamínek“ se skládal převážně z $\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS}$. Dále mohlo následovat protavování kamínku, což bylo další tavení prvotního kamínku s novou pecní vsázkou, skládající se z rudy, strusek a dalších přísad. Tavení probíhalo v peci s otevřeným ústím často nepřetržitě až tři dny v režimu kontinuálního provozu; proces mohl být opakován i vícekrát, než došlo k dostatečnému obohacení kamínku stříbrem.

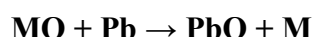
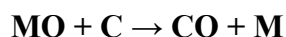
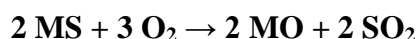
3.1.2 Pražení – oxidace sulfidů na oxidy

Jelikož hypotetická přímá redukce sulfidů uhlíkem na volné kovy není termodynamicky schůdný proces, bylo nutno nejprve převést sulfidy na oxidy postupem zvaným pražení. Rudní koncentrát (nebo případně kamínek) z předešlého kroku byl jemně nadrcen a pražen v otevřených pecích (štádlo, stadlo, Stadel) v proudu vzduchu za občasného prohrabávání nebo jen na zapálených hromádách ve volné krajině. Následně byl praženec znovu nadrcen a opět pražen a tento postup byl opakován tolikrát, „dokud není cítit žádná síra“. Sulfidy se oxidovaly na oxidy a síra unikla do vzduchu jako SO_2 . Menší část sulfidů se též oxidovala na sírany (jeden ze zdrojů kamínku v následujícím redukčním tavení). Při pražení také přešla do kouřů většina arsenu a antimonu (ve formě As_2O_3 a Sb_2O_3). Hlavní chemické pochody vyjadřují rovnice (M = kov):



3.1.3 Redukce na volné kovy

Poté, co byly sulfidy pražením převedeny na oxidy, mohlo být provedeno vyredukování kovů obsažených v rudě. Redukčním činidlem byl uhlík a/nebo olovo – tzv. pochod pražně-redukční:

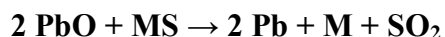
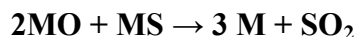
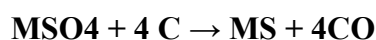
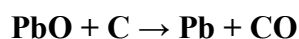
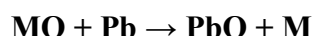
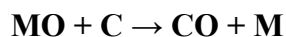


Dále se bezpochyby uplatňovala i redukce oxidů sulfidy, tj. pochod pražně-reakční, viz např. dnešní tzv. besemerace při výrobě mědi:



Z historických popisů taveb vyplývá, že při zpracování komplexních rud prakticky nebyly využívány „čisté“ výše popsané principy, ale spíš různé mezistupně od procesu pražně-reakčního po pražně-redukční, a to často v jedné tavbě.

Při tavbách tedy probíhaly mj. hlavně tyto chemické pochody (M = Cu, Pb, ale i další kovy):



a též tvorba Fe-silikátové strusky jako při vytavování kamínku. Jak je vidět, tehdejší redukční tavení byl komplexní proces, při kterém docházelo nejen k očekávanému vyredukování kovu, ale i odstraňování Fe a dalších příměsí do strusky a k částečné regeneraci sulfidů (vznik kamínku).

Redukční tavení probíhalo v šachtové peci s otevřenou, nebo častěji s uzavřenou výpustí. Pec byla nejprve přehřáta pomocí roztavení a vypuštění menšího množství lehkotavitelné strusky. Do kelímku v předpeci bylo následně vloženo a roztaveno olovo a teprve poté byla zahájena vlastní tavba v peci. Vsázka se skládala z uhlí, pražené rudy nebo praženého kamínku (tj. oxidy, příp. sírany), obvykle i nepražené rudy (sulfidů), klejtu (PbO – přidáván ve značném množství; působil jako oxidační činidlo na sulfidy a zároveň jeho redukcí vznikalo olovo důležité jako nosič Ag, případně dalších drahých kovů; viz heslo klejt), křemene (důležitý pro vyvázání Fe do strusky), nístějoviny aj.; jako tavidlo byla přidávána struska z minulých taveb a zřejmě i další přísady. Po určité době byla otevřena výpust u dna pece a tavenina vytekla do kelímku v předpeci, kde se postupně rozvrstvila na několik nemísitelných vrstev, které ztuhly: zcela dole byl vytavený kov, tj. rudní olovo, na něm (při vyšším obsahu arsenu v rudě, případně neúplném vypražení rudy) vrstva míšně, ještě výše kamínek a na vrchu Fe-silikátová struska. Přítomné stříbro z velké části přešlo z kamínku do rudního olova.

Složení vsázky a průběh tavby se pochopitelně řídily typem rudy a zkušenostmi hutníka, a bylo by tedy velmi obtížné pokoušet se dnes o přesnou chemickou rekonstrukci detailů dobových metalurgických procesů. Souhrnně lze říci, že při redukčním tavení unikla do kouřů část případného zbylého As, Sb, část Pb a většina zinku (vyredukovaný Zn se vzhledem ke své těkavosti vypařoval a ihned byl vzdušným kyslíkem oxidován na ZnO , který kondenzoval v kouřových komorách, pokud byly takové komory zbudovány. Do strusek přešlo zbylé Fe, část Zn (způsoboval zvýšenou viskozitu strusek) a značná část Pb ve formě silikátů.

Cílovými produkty byly opět kamínek (ten ještě obsahoval část nevyredukovaného stříbra ve formě Ag_2S , a byl proto v procesu recyklován) a rudní olovo, do kterého přešla většina Ag a případných dalších barevných kovů obsažených v rudě.

Dále většinou následoval celý komplex dalších taveb, které byly ve své podstatě redukční či koncentrační (protavovací) a podobaly se výše popsané tavbě. Jejich hlavním cílem bylo dál převést co nejvíce zbylého Ag z měděného kamínku do Pb a odstříbřit též další hutní meziprodukty a odpady obsahující Ag, a to jak z redukčních taveb, tak z následující kupelace, ságrování apod. K extrakci stříbra sloužilo Pb, slitina Pb-Cu (v podstatě černá měď, Kořan 1986 uvádí z Kutné Hory termín Hartwerk) a měděný kamínek (Cu_2S).

Cílovými produkty bylo hutní olovo obohacené Ag, černá měď obohacená Ag, měděný kamínek s větším či menším obsahem Ag.

Snahou zřejmě bylo, aby co nejvíce Ag přešlo do hutního olova, které mohlo být rovnou sháněno, a co nejméně do měděného kamínku, potažmo černé mědi, která musela být ještě ságrována.

Obsahy Ag v jednotlivých přísadách i meziproduktech byly velmi přesně sledovány prubíři a z dochovaných zpráv o bilancích tavení se dnes proces jeví přes svoji složitost jako překvapivě účinný a promyšlený. Z historických pramenů víme o několika jeho variantách, většinou se skládal ze 6–7 navazujících kroků, jimž se tento text dále věnovat nebude.

Poté, co byl kamínek maximálně zbaven stříbra (do olova) a železa (do strusky), byl přetaven na „finální“ měděný kamínek, nyní už převážně Cu_2S . Ten byl několikrát důkladně pražen a nakonec redukčně taven na tzv. černou měď. Ta mohla být rafinována na čistou měď, jelikož ale většinou obsahovala ekonomicky významné množství Ag, byla nejprve dále zpracována tzv. ságrováním.

Pojmy:

Černá měď byla přibližně od poloviny 15. stol. ve většině stříbrných revírů vedle rudního olova hlavním produktem prvotního hutnění stříbrných rud, pokud obsahovaly alespoň určité minimální množství mědi. Černá měď byla slitina značně proměnlivého složení ($\text{Cu}+\text{Pb}+\text{Ag}$ vč. dalších kovů v různém poměru, stříbra bylo vždy nejméně, řádově desetiny procenta až první procenta). V současné literatuře se většinou objevuje nepřesná představa „černá měď = surová měď“, která může být ovlivněna i současným metalurgickým průmyslem, kde produkt zvaný „černá měď“ opravdu odpovídá cca 90% surové mědi. Ve skutečnosti však historický termín „černá měď“ označoval spíše produkt určité konkrétní technologie zpracování rudy než produkt konkrétního složení. Měď byla v černých mědích z mnohých lokalit jen lehce nadpoloviční složkou, a dokonce se důvodně domníváme, že byly vyráběny černé mědi s obsahem Cu výrazně pod 50 % a černé mědi, jejichž hlavní složkou bylo Pb.

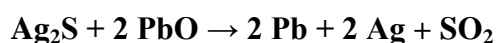
První zprávu o kutnohorské černé mědi máme z roku 1462, kdy byl zakázán její vývoz (obsahovala 0,8 až 2 % Ag). S černou mědí se čile obchodovalo. Menší revíry ji prodávaly do tzv. ságrovacích (vycezozacích) hutí ve větších hornických střediscích, kde byly z černé mědi získávány finální kovy. U nás byly ságrovací hutě v Kutné Hoře a v Jáchymově.

Rudní olovo (hutní olovo) bylo slitina Pb s menším množstvím dalších kovů; v rudním olovu se zakoncentrovala většina Ag obsaženého v rudě. Rudní olovo bylo často při tavbách používáno vícekrát, dokud se v něm koncentrace Ag nezvýšila na hodnoty vhodné pro shánění. Podobně jako u černé mědi je však nutno upozornit, že pojem „rudní olovo“ ve starém hutnictví označoval slitinu daleko různorodějšího složení než např. stejný termín v průmyslu hutnictví olova v 19. a 20. století. I zde je možno spekulovat, že v některých případech mohl být obsah Pb v rudním olovu nižší než 50 %. Bylo rozlišováno mj. „těžkotavitelné“ a „lehkotavitelné“ rudní olovo a některá rudní olova se zřejmě složením velice blížila černé mědi

Míšeň - je vedlejší produkt hutnění rud barevných kovů s vyšším obsahem arsenu. Tvoří ji arsenidy různých kovů, hlavně Fe; dále může obsahovat podle typu rudy Pb, Cu, Ni, Co, Sb aj.

Struska – tavenina o nejmenší hustotě, v peci plavala zcela na vrchu. Skládala se převážně ze silikátů Fe (v této strusce byla odstraněna většina rudního Fe), v menším množství silikátů Ca, Pb, Zn, případně dalších kovů (např. Pauliš et al. 1998; Malec et al. 2004). Struska vznikala při většině popisovaných hutních procesů. Daleko největší množství strusky se tvořilo v počátečních fázích hutnického zpracování rudy. Ve struskách docházelo ke ztrátám Ag; pokud byly obsahy Ag pro staré hutníky ještě ekonomické, byly strusky recyklovány v dalších tavbách. Po ztuhnutí má struska většinou sklovitý charakter. Tvořila hlavní hutnický odpad, který byl skládkován na struskových haldách.

Zolovňování - bylo druhou možností vyredukování kovů z rud a bylo využíváno především u bohatých až velmi bohatých stříbrných rud. Principem byla oxidace sulfidů (nebo i dalších sloučenin) stříbra kovem (PbO) na hladině olova: rudy byly vnášeny do roztaveného Pb, kde začaly struskovat, síra se uvolňovala jako SO₂ a veškeré Ag se rozpustilo v olovu. Probíhala hlavně reakce:



Vlastním redukčním činidlem byl tedy sulfidový anion S-II. V případě sulfidů tento postup umožňoval vynechat 2. fázi – pražení. Olovo bylo do hutí dodáváno jako vstupní surovina (kupováno), nepocházelo z rudy zpracovávané na stříbro (s výjimkou lokalit s čistě galenitovými stříbronosnými rudami). Použití olova v kutnohorských stříbrných hutích (přesněji řečeno dodávky olova do Kutné Hory) máme poprvé doloženo k roku 1454. O

něco konkrétněji je zolovňovací proces doložen v 16. století v Jáchymově. V Jáchymově se vyrábělo stříbro z jáchymovských stříbrných rud o obsahu 5–18 % Ag zasypáváním těchto rud do roztaveného olova. Množství olova spotřebované v kutnohorských a jáchymovských hutích bylo značné. Do Čech se ve velké míře dováželo z Polska (Tarnowice), Harzu a Korutan. Malá část spotřeby olova byla kryta produkcí olověných dolů ve Stříbře a v Oloví.

Termín „zolovňování“ občas označoval i jiné operace, při kterých obecně docházelo k rozpouštění nějakého materiálu v olovu – např. tavení měďného kamínku bohatého na Ag s přebytkem Pb a PbO pro převedení Ag do Pb nebo příprava slitiny černé mědi s Pb (tzv. Hartwerk) pro ságrování. Zolovňováno (tedy vlastně rozpouštěno v olovu) bylo i vzácně nalézané ryzí stříbro, neboť zpracování standardním způsobem přes roztok Ag v Pb bylo technologicky bezpečnější a jistější než případné tavení a další manipulace s tak malými množstvími přírodního stříbra, jelikož by hrozily značné ztráty. V případě zpracování čistě galenitových rud se zolovňováním rozumí redukce vypraženého galenitu na olovo.

3.1.4 Dělení kovů a rafinace stříbra

Po vyredukování kovů následoval proces získání vlastního stříbra, tedy oddělení stříbra ze slitiny kovů (černé mědi, rudního olova). Podle složení vstupní slitiny byla prováděna buď kupelace (pokud se slitina skládala převážně z Pb), nebo ságrování následované opět kupelací (u slitin s vysokým obsahem Cu). Získané surové stříbro bylo finálně rafinováno tzv. přepalováním.

Pojmy:

Ságrování (vycezození, zcezození černé mědi) – proces, při němž bylo ze slitiny černé mědi s olovem oddělováno zbylé stříbro využitím fázových rovnováh tavenin v ternárním systému Pb-Cu-Ag, nebo jinými slovy proces oddělování stříbra z mědi pomocí olova. Černá měď byla nejprve stavena s olovem, přičemž poměr černé mědi k olovu byl řízeně upraven na cca 1 : 3. Bylo totiž nutno dosáhnout kompromisu mezi tím, aby sice při ságrování nezůstalo Pb uzavřeno v mědi a vyteklo, ale na druhou stranu též aby nedošlo při nedostatečném obsahu Cu při vycezození ke zhroucení struktury ingotů. Vzniklá homogenní tavenina Pb-Cu(-Ag) byla zchlazena. V pevném stavu je olovo v mědi téměř

zcela nerozpustné. Výsledná slitina byla proto tvořena dvěma oddělenými pevnými fázemi – dendritickými krystaly mědi obklopenými olovem s tím, že prakticky veškeré stříbro bylo obsaženo v olovu. Z této slitiny byly odlévány ingoty bochníkovitého tvaru nebo tvaru nízkého válce. Bochníky byly po ztuhnutí narovnány spolu s kusy uhlí na nístěj ságrovací pece, kterou tvořily dvě měděné desky na zděném podstavci, skloněné proti sobě do tvaru „V“, uprostřed s ponechanou mezerou pro odtok olova. Pec byla zapálena, čímž došlo k zahřívání bochníků v redukční atmosféře (zabránění oxidaci kovů) na teplotu cca 500–600 °C, tj. do „červeného žáru“, hluboko pod bod tání mědi. Z ingotů se „vycedilo“ olovo obsahující stříbro (výcezek) a na dně pece zůstala měď v podobě porézních houbovitých zbytků ingotů.

Teoreticky by popsáný proces odstříbření mědi měl proběhnout téměř dokonale; v praxi ale bylo většinou nutno ságrování opakovat (následkem kolísajícího složení černé mědi, vlivu příměsí atd.) a vedlejší produkty a odpady recyklovat. Množství olova přidaného do černé mědi před jejím vycezením bylo dáno množstvím stříbra v černé mědi. Pro efektivní ságrování musela slitina obsahovat alespoň 530, resp. 560 g Pb na 1 g Ag. Při vysokém obsahu stříbra zůstávala část stříbra v mědi a proces musel být vícekrát opakován. Zato v podstatě neexistoval dolní limit na obsah Ag ve vstupní slitině; limitem byla pouze ekonomická efektivita a též fakt, že pokud vycezené hutní olovo obsahovalo příliš málo Ag, nedalo se hned kupelovat a muselo být nejprve nabohaceno opakovaným použitím. Výškvarky zbylé v ságrovací peci oproti teorii netvořila jen čistá měď, ale obsahovaly až 25 % olova a, jak už bylo zmíněno, i část stříbra.

Byly proto následně „páleny“ ve speciální peci. V zásadě se jednalo o vycezení zbylého obohaceného olova a zároveň jeho oxidaci na klejt (PbO), který byl redukován a vracen do procesu. Vypálené výškvarky byly poté dle obsahu Ag buď znovu zolovňovány a ságrovány, nebo už byly finálně rafinovány na čistou měď (červená měď) ve „šplajsovací“ peci. Dále ještě vznikalo při pálení výškvarků několik typů odpadů a strusek, které byly recyklovány; jednalo se opět převážně o různě znečištěný PbO. Ze získaného stříbrem nabohaceného olova (v podstatě totožné s rudním olovem) bylo poté stříbro odděleno sháněním. Proces ságrování byl zaveden někdy okolo poloviny 15. století v Norimberku a vzápětí se rozšířil do Čech. Zprvu byl postup utajován, ale brzy začal být používán v celé Evropě. Do té doby byly stříbrem chudé měděné rudy zpracovávány na měď s vysokým obsahem stříbra, ze které nebylo možno Ag tehdejšími technologiemi oddělit. Bylo již řečeno (viz heslo černá měď), že z roku 1462 máme první zprávu o kutnohorské černé

mědi (obsahovala 0,8–2 % Ag). Toho roku byl zakázán její vývoz. Zprávy o ságrování kutnohorské černé mědi máme z let 1475 až 1503. V roce 1492 byl vývoz černé mědi do ciziny povolen.

V letech 1516 až 1540 byla kutnohorská černá měď prodávána do ságrovacích hutí do Norimberka. V roce 1540 bylo v Kutné Hoře ságrování černé mědi znovu zavedeno. V roce 1554 se zavedením tzv. Essovy metody přestala černá měď v Kutné Hoře vyrábět. V polovině 17. století byla její výroba obnovena, přičemž byla odesílána do ságrovacích hutí v Marienbergu a v Grünthalu v Sasku. V roce 1701 bylo v Kutné Hoře znovu zavedeno vycezování černé mědi. V roce 1739 byla do Kutné Hory zaslána černá měď z Hory Svaté Kateřiny. Ve 2. polovině 18. století byla kutnohorská černá měď opět vycezována v saském Grünthalu. Černá měď vyráběná v huti v Hoře Svaté Kateřiny z tamních rud byla v 16. století dodávána do Jáchymova a v 18. století byla prodávána do ságrovací huti v saském Grünthalu, přičemž v 16. století bylo ekonomicky hlavní složkou kateřinohorské černé mědi stříbro a v 18. století byla hlavním produktem měď a stříbro již bylo produktem vedlejším, tj. ekonomicky méně významným. Proces ságrování byl používán od 15. století. Ovšem ságrování bylo zřejmě známo již benáťčanům ve 12. století. Dokladem je spis *De diversis artibus* mnicha Theophila z 12. století, který obsahuje popis procesu nápadně připomínajícího ságrování mědi: „měď je zelený kámen, který je smíchán s olovem. Nejdříve se vypálí jako vápno a pak se smísí s dřevěným uhlím. Směs se žihá v peci za mocného dmýchání, což vede k tomu, že kámen měkne, olovo z něj vytéká a zůstává měď. Odstříbřování mědi ságrováním bylo vytlačeno až zavedením elektrolytických metod. Jako zajímavost lze uvést, že tavby na principu ságrování v některých případech přetrvaly až do 20. století. V příbramské huti se surové olovo před další rafinací nejprve předčistilo tím, že se vycedilo v peci na šikmé nístěji, čímž se zbavilo mědi a různých výše tajících slitin.

Kupelace (shánění, odhánění, pálení slitiny) je oddělení stříbra z rudního olova. Do pece s roztaveným, stříbrem nabohaceným olovem je pomocí měchů vháněn vzduch. Olovo se na povrchu lázně oxiduje na oxid olovnatý, který je při této teplotě kapalný a je z povrchu lázně postupně upouštěn (nechá se odtékat), zatímco stříbro se za těchto podmínek neoxiduje a postupně se ve stříbro-olověné lázni koncentruje. Část klejtu se též vsákne do materiálu nístěje (viz heslo nístějovina). Odhánění se provádí tak dlouho, dokud se na dně sháněcí pece nezaleskne zrcadlově čistá hladina stříbrné taveniny (objeví se záblesk – „blik“ – ryzího stříbra, vyrobenému stříbrnému bochánku se říkalo plík). Takto vyrobené stříbro (tzv. hertovní stříbro) obvykle obsahovalo asi 90 % kovu, zbytek připadl na

znečišťující příměsi. Ty byly ze stříbra odstraňovány tzv. přepalováním (rafinace, čištění), tedy v podstatě dalším jemnějším sháněním. Metodu zolovňování a shánění (kupelaci) známe již ze starověku, kdy byla popisována spíše jako postup, při němž bylo již vyrobené stříbro čištěno (přepalování, rafinace, čištění stříbra). Stříbro bylo taveno s určitým množstvím čistého olova v tzv. sháněcí misce, do níž byl přiváděn proud vzduchu.

Olovo a s ním další nežádoucí kovy se oxidovaly a tyto oxidy byly proudem vzduchu z nádoby odváděny; částečně byly zachyceny stěnami nádoby. V nádobě zůstalo čisté stříbro. Na rozdíl od velkoobjemového shánění prováděného ve stříbrných hutích, nebyl při přepalování klejt sléván z povrchu taveniny, ale oxidy olova a dalších kovů byly zachyceny porézními stěnami speciální keramické nádoby. V souvislosti se zolovňováním a sháněním (ale i pražením a tavením) je třeba připomenout výzkumy J. Veselého (Česká geologická služba), který studoval kontaminaci sedimentů několika jezer na Šumavě různými kovy (Pb, Cu, Bi, Sb, As), a to ve vrstvě sedimentu, která se vytvořila za dobu 6500 let (datováno radiometrickou metodou ^{210}Pb a ^{14}C). Sedimenty byly ve 14. a v 16. století výrazněji kontaminovány především olovem. Obsahy olova ve vrstvách ze 14. a 16. století sedmi až osminásobně převyšují obvyklé koncentrace. Původ tohoto olova je přisuzován právě starým stříbrným hutím, z nichž byl oxid olova odnášen větrem v podobě nepatrných částic, a to i na značné vzdálenosti. To vše by dobře odpovídalo rozvoji dolování stříbrných rud v Čechách, tak jak jej máme doložený z písemných pramenů, tj. ve 14. století vrchol dolování stříbra v Kutné Hoře a na Českomoravské vrchovině a v 16. století rozvoj (a zároveň vrchol) dolování zejména v Krušných horách v Jáchymovském revíru a jinde.

Klejt – oxid olovnatý, vedlejší produkt shánění rudního olova; v hutních provozech vznikál ve velkém množství, neboť při hutnictví stříbra veškeré kovové olovo směřovalo do kupelačního procesu, a tedy následně končilo oxidováno na klejt. Vedle žlutého klejtu (rombická modifikace PbO) může v závislosti na teplotě vznikat ještě červený klejt (tetragonální modifikace PbO). Existuje dokonce zelený klejt (kontaminace Cu). Předpokládáme, že mohl být z malé části prodáván jako žlutý pigment (barvivo); hlavní podíl se však vracel jako součást vsázky do cyklu redukčních a zolovňovacích taveb a zčásti byl recyklován na olovo, o čemž svědčí literární zmínky o tzv. odstříbřeném olovu (též oživování, oživené olovo). Historická literatura zdůrazňuje význam dokonale odstříbřeného olova pro prubířské zkoušky na obsah Ag v rudách. Z hutnických center evropského středověku pochází dnes již řada nálezů klejtových slitků a koláčů).

Nístějovina, nístějové olovo – nístěje sháněcích pecí nasycené klejtem, v podstatě PbO + popel.

Hertovní stříbro – surové stříbro (produkt shánění) s 66–90 % Ag, zbytek připadá na příměsi, zejména měď ale i další kovy.

Přepalování stříbra (tříbení) je rafinace (čištění) hertovního stříbra jemným sháněním ve speciální kupelační nádobě zvané test (nepolévaná keramická mísa s nístějí vytvarovanou z popele). Proces podobný kupelaci, ale za podmínek ještě energičtější oxidace, kdy docházelo i k oxidaci kovových příměsí jako Cu apod. Oxidy nežádoucích kovů jsou vázány porézními stěnami nádoby. Výsledné vyrobené stříbro (přepalované stříbro) obsahuje 98 až 99 % Ag.

3.2 Elektrolytická rafinace

Vstupem do elektrolýzy jsou tzv. anody, které jsou připravovány tavením a následným odlitím do formy žádaného tvaru. Anody s ryzostí cca Ag96 jsou umístěny do elektrolýzy (Jirků, 2010).

Vlastní rafinace probíhá následovně:

Stříbrné anody jsou nasazeny do elektrolýzérů. Elektrolýza probíhá při trvalé cirkulaci elektrolytu (roztoku dusičnanu stříbrného). Tak zvaný stříbrný písek je stírán z katody a padá do spodní části koše elektrolýzéra.



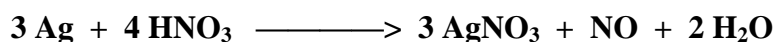
Foto: Ing. David Jirků

Po rozpuštění anod je koš s obsahem Ag písku vyjmut a po odkapání promyt vodou, sušen a expedován k dalšímu zpracování.

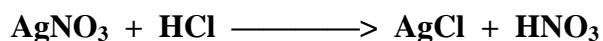
Výměna elektrolytu je provedena po dosažení limitních koncentrací nečistot (především obsah Cu).

Princip zpracování:

Vstupní materiál s obsahem Ag se rozpouští v nerezovém reaktoru v prostředí kyseliny dusičné podle rovnice:



Získaný roztok se sráží koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou za vzniku sraženiny chloridu stříbrného, která se vysuší a odevzdá.



Vznikající nitrozní plyny se pohlcují ve dvou absorpčních kolonách skrácených vodou a vodným roztokem citranu amonného syceného plyným amoniakem. (Jirků, 2010)

Foto: Ing. David Jirků



4 VYUŽITÍ A PERSPEKTIVY DO BUDOUCNOSTI

V některých odvětvích se uplatnění stříbra stalo tradicí a nesmazatelnou součástí. V moderních a netradičních sférách průmyslu a obchodu se stále objevují užitečné a přínosné způsoby jeho aplikace. Je velice pravděpodobné, že se využití stříbra stane pod neúprosnou tíhou industrializace neodmyslitelnou součástí při čištění vzduchu a vody. Vedle níže popsaných tradičních způsobů věnujme pozornost i těmto moderním. V budoucnu bude stříbro pro člověka nejspíše nepostradatelné, a to především díky vlastnostem, které skrývá.

4.1 Tradiční využití

Mincovníctví:

Od antiky do doby poměrně nedávné bylo stříbro přímo platidlem a zároveň oběživem. Dnes se využívá omezeně, ale stejně se ho každoročně zpracuje velké kvantum v mnoha státech světa na pamětní ražby, medaile a podobně.

Fotografie:

Díky narůstajícímu vlivu digitální fotografie se po více než desetiletí využití stříbra na tomto poli neustále propadá. Ačkoli se předpokládá, že spotřebitelé budou své obrázky chtít zvětšit na fotopapír, stále více lidí si uchovává obrázky pouze v digitální podobě, popřípadě tiskne na laserových tiskárnách. Nicméně díky své extrémní preciznosti a cenové dostupnosti se fotografické filmy s obsahem halogenidu stříbra využívají v mnoha odvětvích, například ve zdravotnictví – obzvláště v rozvojových zemích – se využívá snímků s obsahem stříbra při rentgenování (především díky výhodnému poměru vlastností a ceny). Navíc většina filmových společností stále upřednostňuje filmy s obsahem stříbra před digitálním zachycením obrazu, opět díky cenové dostupnosti, vysokému rozlišení a dokonalému zachycení barev.

Klenotnictví:

Stříbrné šperky jsou vysoce ceněné. Díky oslnivému lesku a relativně snadnému zpracování (tzn. vlastnostem, které stříbro sdílí se zlatem) je stříbro hojně využíváno v klenotnictví. Čisté stříbro, známé také jako 999 fine, je matu odolné, ale zároveň příliš měkké pro klenotnické zpracování. Například mincovní stříbro se skládá z 92,5 % stříbra a 7,5 % mědi. Mincovní stříbro je standardně používáno v klenotnictví v mnoha zemích již

od 14. století. V poslední době poptávka po stříbře vzrůstá díky atraktivitě tzv. bílých klenotů, které v módních trendech splňuje spíše bílé zlato (slitina zlata, platiny a palladia), je však cenově dostupnější.

Přístroje a jídelní soupravy:

Vlastnosti stříbra důležité pro jeho užití v klenotnictví zároveň určují jeho využití při stolování – jeho oslnivý lesk, vznešený vzhled a odolnost proti matu. Pro zpevnění je stříbro kombinováno s příměsí mědi. Stříbro je tak využíváno k výrobě přístrojů, mís a ozdobných stolovacích předmětů. Mincovní stříbro (ryzost 925) je používáno od 14. století také pro kuchyňské hluboké nádoby (mísy, hrnce) i plytké nádoby (tácy, talíře, desertní nože a lžíce). Některé levnější varianty stolovacího náčiní bývají pouze postříbřené vrstvou tenkou 20-30 mikronů (0,02-0,03mm).

4.2 Průmyslové využití

Baterie:

V současné době se průmyslově vyrábí nepřeberné množství baterií (dobíjecích i jednorázových). Ačkoli jsou stříbrné články o něco nákladnější, mají oproti konkurentům v poměru k hmotnosti nesrovnatelně vyšší výkon. Baterie z Ag_2O a zinku neobsahují lithium ani hořlavé kapaliny, tudíž jsou šetrné k životnímu prostředí a vyhovují bezpečnostním požadavkům.

Ložiska:

Ocelová kuličková ložiska elektrolyticky pokovená stříbrem prokazují menší únavu materiálu a dovolují mnohem větší zatížení než ložiska jiných typů. Tato ložiska jsou využívána v permanentně nadměrně zatížených provozech a strojích, například v leteckých motorech. Jelikož má ocel špatný koeficient tření, používá se stříbrné vrstvy mezi kuličky a uložení a tím dochází k celkovému snížení tření, zvýšení výkonu a prodloužení životnosti motoru. Navzdory vysokým vnitřním teplotám mají tato ložiska vyšší výkon a prokazují vysokou hranici bezpečnosti motorů. V případě selhání olejových čerpadel jsou dokonce ložiska s vrstvičkou stříbra schopna udržet mazání na takové úrovni, že může dojít k bezpečnému vyřazení (vypnutí) a dokončení rotace motorů bez dalších větších poškození.

Měkké a tvrdé pájení:

Stříbro umožňuje spojení materiálů zvané pájení. Natvrdo prováděným pájením rozumíme pájení při teplotách nad 600°C a měkkým pájením pájení pod touto teplotou. Dojde k vytvoření přirozeně hladkých, nepropustných a korozivzdorných spojů. Pájení za pomoci stříbra se využívá v klimatizacích, chladničkách i v elektrických rozvodech. Velký rozsah využití zaujímá i v automobilkách a leteckých a kosmických společnostech.

Stříbrné pájení využívá vysoké odolnosti v tahu, kujnosti a tepelné vodivosti. Stříbro-cínové pájky se využívají v domácnostech pro pájení vodovodního potrubí a nahrazují tak nejen škodlivé olověné pájení, ale zároveň ve spojích působí antibakteriálně. Přední výrobci vodovodních kohoutků využívají stříbrných spojů a v rámci zkvalitňování produktů tak zvyšují svou prestiž na trhu. Výrobci chladniček využívají stříbrné spoje pro jejich odolnost vůči neustálým změnám teploty ochlazovacího potrubí.

Na popud zdravotnických společností jsou tradiční 63% cínové/ 37% olověné spoje používané k výrobě elektronických zařízení nahrazovány spoji stříbrno-cínovo-měděnými. Masivní boom v této změně vyvolala směrnice Evropské Unie „Restriction of Hazardous Substances (RoHS): Omezení užívání některých nebezpečných látek v elektronických a elektrických zařízeních“. Cílem je omezit používání šesti ve směrnici označených látek (kadmium, olovo, rtuť, šestimocný chrom [Cr+6], polybromované bifenyly [PBB] a polybromované difenylethery [PBDE]) při výrobě elektrických a elektronických zařízení, která se pak ve velkých množstvích dostávají na skládky, a přispět tak k ochraně životního prostředí a lidského zdraví. Ačkoli byla směrnice aplikována jen na členské státy Evropské Unie, zareagovaly na ni společnosti na celém světě a uchýlily se k výrobě bezpečnějších spojů.

Elektronika

Jelikož stříbro disponuje nejlepší elektrickou vodivostí ze všech prvků, bývá hojně využíváno v elektronice u velkého množství produktů – od tištěných obvodů přes ovladače až po televizní obrazovky. Stříbrné membrány vyžadují pouze lehký stisk, proto jsou používány například pro vypínače na televizích, tlačítka na mobilních telefonech, mikrovlnných troubách, dětských hračkách a počítačových klávesnicích. Vypínače jsou vysoce spolehlivé a vydrží miliony stisknutí. Stříbra se využívá i pro běžné vypínače a světelné signalizace v kontrolních místnostech. Stříbro nalezneme i u běžně používaných

kompaktních disků (CD) a digitálních video disků (DVD). Stříbro je používáno také při výrobě plasmových obrazovek televizí a monitorů.

4.3 Humanitní využití

Zdravotnictví:

Ačkoli jsou antibakteriální účinky stříbra známy už po staletí, byly tyto jeho vlastnosti testovány, prokázány a prozkoumány teprve nedávno. Již staří Fénicičané například věděli, že voda, ocet či víno zůstávají ve stříbrných nádobách během dlouhých námořních plaveb velmi dlouho čerstvé. Princip tohoto účinku je jednoduchý – stříbro zabraňuje bakteriálním buňkám tvořit chemické vazby nezbytné pro jejich existenci. Tyto vazby za normálních podmínek tvoří fyzickou strukturu buňky. Stříbro však takto působí pouze na buňky bakterií – živočišné buňky mají silnou buněčnou stěnu a nejsou proto stříbrem nijak poškozovány.

Velmi důležité je použití stříbra jako biocidu (tzn. látky hubící mikroorganismy) v nemocnicích a jiných zdravotnických zařízeních, neboť ta se potýkají s odolnou formou života nebezpečného zlatého stafylokoka (*Staphylococcus aureus*). Jelikož je tato forma mikroba odolná téměř všem chemoterapeutikům, zavádí nemocnice vybavení s obsahem stříbra – chirurgické nástroje, katétrů, jehly, stetoskopy, nábytek, kliky u dveří a dokonce také šanony. Vítězný český projekt je založen na inovaci již existujících šicích materiálů. Principem je nanesení netoxické biologicky odbouratelné antimikrobiální složky na jejich povrch. Tou je nanotechnologicky zpracované stříbro s velikostí částic nepřesahující řádově desítky nanometrů. Takto upravená šicí vlákna napomáhají výrazně lepšímu a rychlejšímu hojení ran, než dosud používané materiály.

V praxi se běžně využívají šicí materiály s obsahem antibiotik, proti nimž ale může vznikat rezistence. Velmi slibně vypadá použití obvazů s obsahem stříbra. U popálenin a zranění obecně nejen zabraňují infekci, ale sekundárně také urychlují hojení, neboť tělo nemusí vynakládat energii na boj s infekcí.

Sběr solární energie:

Stříbrná pasta se stala užitečnou pro 90 procent křišťálových silikonových fotovoltaických článků, nejběžnějších typů solárních panelů. Po celém světě proběhlo testování solárních panelů pro jejich využití v malém i větším měřítku. Výsledkem je, že se v Evropě čím dál častěji využívá soukromých fotovoltaických systémů v domácím i firemním sektoru. Jižní Korea staví fotovoltaické elektrárny ve velkém, aby poskytla podstatnou podporu státní

elektrické síti. Ve spojených státech národní společnosti pokrývají jako Macy, s a Wal-mart instalují na střechy svých rozlehlých provozoven solární kolektory pokrývající až 40 procent jejich spotřeby elektrické energie a bez znečištění.

Dalším zajímavým způsobem využití stříbra k vytváření elektrické energie je nasměrování a koncentrace sluneční energie na kolektory obsahující soli vhodné k pohánění generátorů. Poblíž Barslow v Californii je systém využívající 1 926 postříbřených zrcadel odrážejících sluneční teplo na černou ocelovou rouru umístěnou na přes 90m vysoké věži. Tento systém zrcadel zahřívá rouru a soli uvnitř na teplotu přes 565°C. Vypařovaná sůl je vedena potrubím do kotlů, kde ohřívá vodu, jejíž pára roztáčí parní turbíny napojené na elektrické generátory. Tento systém vyrábí elektrický proud pro 10.000 domácností.

Čištění vody:

Stříbro zabíjí růstu bakterií a řas a stává se tak součástí vodních filtračních systémů v nemocnicích, bazénech, koupelích a dalších vodních cirkulačních systémech. Velkým benefitem je, že stříbro nahrazuje tradiční postupy hubení bakterií jako užívání agresivních chemikálií např. chloru bromu. Ve vodohospodářských systémech, nádržích a potrubích mohou ionty stříbra zničit legionářské choroby. Obvykle se stříbra v čističkách používá v kombinaci s uhlíkovým filtrem pro udržení nezávadné vody. Této velice užitečné vlastnosti využívá i Severoamerický úřad pro letectví a astronautiku N.A.S.A. který antibakteriálních vlastností stříbra využívá v nádržích s pitnou vodou ve vesmírných plavidlech. V hermeticky uzavřených nekovových nádržích za pomoci cirkulačního filtračního systému udržují vodu pitnou a bez závad po dlouhou dobu pobytu ve vesmíru. (Inovace.cz , 2008, Gargulák, P., 2010, Silvermedicine.org, 2009, The Silverinstitute 2010,)

ZÁVĚR

Stříbro ve volné přírodě nacházíme jak v ryzí podobě (ve formě vlásečnicových spletců, plíšků nebo malých nugetek až po obří valouny), tak ve sloučeninách (slutinách) s jinými prvky. V České republice se vyskytuje celkem 24 objevených stříbrných ložisek z toho 17 již vytěžených a 7 nebilančních. Mezi neproduktivnější světová ložiska se řadí např. Arcata(Peru) Cannington (Austrálie), Fresnillo (Mexiko). Proporcionální složení stříbrných rud se v jednotlivých částech světa liší.

Způsoby zpracování stříbra jsou u společností zabývajících se touto činností různé. Pravdou je, že jako v každém oboru prošli metody zpracování stříbra vývojem a došlo k propojení s moderními technologiemi.

Pro lidstvo důležitými vlastnostmi stříbra jsou baktericidní a bakteriostatické účinky, které zabraňují šíření i velice odolných kmenů mikrobů. Bez nadsázky se dá říci, že je stříbro nedílnou součástí každodenního lidského života a se vzrůstajícím znečištěním vzduchu i vody se může v dohledné době stát, že se stane nepostradatelným faktorem pro přežití na této planetě.

.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

About.com: *Chemistry: Silver Facts, Chemical & Physical Properties* [online].

About.com, a part of The New York Times Company.

Poslední aktualizace: 2010 [cit.18.3.2010].

Dostupné na WWW: <http://chemistry.about.com/od/elementfacts/a/silver.htm>

Adamus, B., Dvořák, P., Palas, M.: *Ložiska užitečných surovin*. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 1990. 106 s

Chemistry explained: foundations and applications: *Silver* [online]. Advameg, Inc.

Poslední aktualizace: 2009 [cit.18.3.2010].

Dostupné na WWW: <http://www.chemistryexplained.com/elements/P-T/Silver.html>

COCHILCO, Maldonado A. : Silver Occurrence [online] message to: Jan Rušaj. (19.3.2010) [cit.19.3.2010] Osobní komunikace

Gargulák, P.: *Koloidní stříbro, prevence nad zlato* [online]. Poslední aktualizace: 2010

[cit.2.4.2010]. Dostupné na WWW: <http://www.agh2o.cz/uvod.html>

Greenwood, N.N. & Earnshaw, A. (1984): *Chemistry Of The Elements*. Butterworth-Heinemann. 1635s.

Inovace.cz (2008): *Chirurgové budou šít pomocí stříbrné nanotechnologie* [online]. B.

Braun Medical s.r.o. Poslední aktualizace: 2010 [cit.22.3.2010]. Dostupné na WWW:

<http://www.inovace.cz/zajimavosti/chirurgove-budou-sit-pomoci-stribrne-nanotechnologie/>

Jirásek, J., Sivek, M.: *Ložiska nerostů: multimediální učební text*. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2007.

Jirků, D. : Ag [online]. Message to: Jan Rušaj. (12.4.2010) [cit.12.4.2010]. Osobní komunikace.

Silvermedicine.org: *Information, Research, News Colloidal Silver, Generators & Alternative Medicine* [online]. AVRA. Poslední aktualizace: 19.8.2009, 07:49

[cit.22.3.2010]. Dostupné na WWW: <http://www.silvermedicine.org/>

Starý, J., Kavina, P., Vaněček, M., Sitenský, I., Kotková, J. & Nekutová, T. (2008): *Surovinové zdroje České republiky, Nerostné suroviny* (stav 2007, uzávěrka odborných podkladů 31.srpna 2008). Ministerstvo životního prostředí, Česká geologická služba – Geofond. 413s.

The Silverinstitute: *the indispensable metal* [online]. The Silver Institute. Poslední aktualizace: 2010. [cit.20.3.2010]. Dostupné na WWW: <http://www.silverinstitute.org/>

Maldonado A. : Silver Occurrence [online] message to: Jan Rušaj. (19.3.2010)

[cit.19.3.2010] Osobní komunikace

Vaněk, V. & Velebil, D. (2007): *Stříbrná Jihlava, Studie k dějinám hornictví a důlních prací*, Archaia Brno / Muzeum Vysočiny Jihlava. 205s.